

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 31 24 784 C 2

⑤① Int. Cl. 4:  
C 09 D 3/48

②① Aktenzeichen: P 31 24 784.9-43  
②② Anmeldetag: 24. 6. 81  
④③ Offenlegungstag: 1. 4. 82  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 26. 6. 86

DE 31 24 784 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
26.06.80 US 163354

⑦③ Patentinhaber:  
PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pa., US

⑦④ Vertreter:  
Hann, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Sternagel, H.,  
Dipl.-Chem. Dr.phil.nat., Pat.-Anw., 6300 Gießen

⑦② Erfinder:  
Birkmeyer, William Joseph, Oakmont, Pa., US;  
Lewarchik, Ronald James, Arlington Heights, Ill.,  
US; Klanica, Joseph Andrew, Sarver, Pa., US;  
Anderson, Carl Clement, Allison Park, Pa., US

⑤⑥ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:  
GB 1 30 697  
Wagner-Sarx, Lackkunstharze, 1959, S. 70 u. 71;

⑤④ Harzartige Überzugsmasse

DE 31 24 784 C 2

BEST AVAILABLE COPY

## Patentansprüche:

1. Im flüssigen Zustand auf ein Substrat auftragbare, harzartige Überzugsmasse, enthaltend im Trägerharzanteil auf Feststoffbasis 35 bis 55 Gew.-% eines Vernetzungsmittels und 15 bis 50 Gew.-% eines härtbaren Polyolharzes, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerharzanteil auf Feststoffbasis ferner 15 bis 50 Gew.-% eines reaktionsfähigen Mittels enthält, das erhalten wurde durch Umsetzung von (I) 0,25 bis 4 Mol Glycidylester und (II) einem Mol eines funktionellen Materials mit einem Molekulargewicht von weniger als 1000, einem Hydroxyläquivalentgewicht von 30 bis 1000 und/oder einem Carboxyläquivalentgewicht von 50 bis 1000, wobei die gesamte Hydroxyl- und Carboxylfunktionalität des funktionellen Materials mindestens 2 beträgt und das reaktionsfähige Mittel eine Säurezahl von kleiner als 50 besitzt, einen Anteil an nicht flüchtigen Bestandteilen von größer als 85% hat und eine Gardner-Holdt-Viskosität von weniger als Z-10 besitzt.

2. Überzugsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionelle Material ein Molekulargewicht von 60 bis 500 hat.

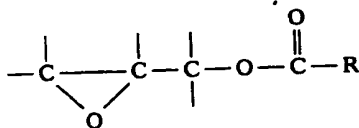
3. Überzugsmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionelle Material ein Molekulargewicht von 100 bis 300 hat.

4. Überzugsmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionelle Material 0 bis 10 Hydroxylgruppen, 0 bis 10 Carboxylgruppen und eine gesamte Hydroxyl- und Carboxylfunktionalität von mindestens 2,0 hat.

5. Überzugsmasse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionelle Material 0 bis 3 Hydroxylgruppen, 0 bis 3 Carboxylgruppen und eine gesamte Hydroxyl- und Carboxylfunktionalität von mindestens 2,0 hat.

6. Überzugsmasse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Herstellung des reaktionsfähigen Mittels verwendete funktionelle Material eine mehrwertige Verbindung mit 2 bis 4 Hydroxylgruppen, eine Dicarbonsäure oder ihr Anhydrid oder eine Verbindung mit mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer Carboxylgruppe ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Glycidylester die Formel



hat, in der R ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen ist.

8. Überzugsmasse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionelle Material, das mit dem Glycidylester umgesetzt worden ist, Neopentylglykol, Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropyl-2,2-dimethyl-3-hydroxypropionat, 12-Hydroxystearinsäure, Adipinsäure oder Hexahydrophthalsäure oder eine Mischung davon ist.

9. Überzugsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das reaktionsfähige Mittel einen Anteil an nicht flüchtigen Bestandteilen von größer

als 90% hat und eine Gardner-Holdt-Viskosität von weniger als Z-8 besitzt.

10. Überzugsmasse nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenwasserstoffrest in dem Glycidylester 4 bis 12 Kohlenstoffatome enthält.

11. Überzugsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des reaktionsfähigen Verdünnungsmittels ein bis drei Mol des Glycidylesters mit einem Mol des funktionellen Materials umgesetzt worden sind.

Es sind zahlreiche Überzugsmassen mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften bekannt. Die Überzugsmassen enthalten üblicherweise ein härtbares filmbildendes Harz und ein Lösungs- oder Dispergiermittel. Beispiele von härtbaren Harzen sind Vinylharze, Acrylharze, Epoxyharze und Urethanharze. Alle polymeren Harze haben inhärente Eigenschaften, die sie für eine besondere Anwendung geeigneter machen als andere Harze. Es sind auch verschiedene Zusatzstoffe bekannt, die Überzugsmassen in geringen Mengen zugegeben werden können, um die Eigenschaften des Filmbildners zu ändern. Das Lösungs- oder Dispergiermittel ist in der Überzugsmasse vorhanden, um sie zu verdünnen, ihr Fließverhalten zu verbessern und ihr Auftragen auf ein Substrat zu erleichtern. Das Lösungsmittel und das Dispergiermittel kann im allgemeinen als ein Stoff bezeichnet werden, der die Überzugsmasse verdünnt und flüchtig ist, so daß es an die Atmosphäre abgegeben wird, wenn die Überzugsmasse auf ein Substrat aufgetragen wird. Geeignete Lösungs- und Dispergiermittel sind sowohl organische Lösungsmittel als auch Wasser.

In neuerer Zeit sind Bedenken über die Gegenwart von Lösungsmitteln, insbesondere organischen Lösungsmitteln, in Überzugsmassen angesprochen worden. Außerdem sind die organischen Lösungsmittel teuer und knapp, da sie sich von Erdöl ableiten. Fernerhin bestehen besondere Umweltprobleme bei Gebrauch von organischen Lösungsmitteln, soweit nicht durch aufwendige Anlagen und sorgfältige Verfahren eine Rückgewinnung der Lösungsmittel erfolgt. Schließlich ist es noch nachteilig, daß für das Verdampfen der Lösungsmittel Energie verbraucht wird.

Überzugsmassen auf wäßriger Basis bereiten keine Umweltprobleme. Aus diesem Grund sind in den letzten Jahren Überzugsformulierungen auf wäßriger Basis intensiv bearbeitet worden. Üblicherweise enthalten solche Überzugsmassen aber polymere Filmbildner mit verschiedenen hydrophilen Gruppen, die wasserempfindlich sind und mit Wasser reagieren können. Aus diesem Grund haben Filme aus solchen Überzugsmassen häufig nicht die gewünschten physikalischen Eigenschaften. Außerdem ist der Energieaufwand zum Verdampfen des Wassers aus den Überzügen besonders groß und es werden korrosionsbeständige Einrichtungen benötigt. Häufig sind auch Klimaanlage für die Kontrolle der Luftfeuchtigkeit erforderlich. Im Idealfall sollte eine Überzugsmasse kein oder nur wenig Lösungsmittel enthalten und sollte doch eine ausreichende Fließfähigkeit besitzen, um in üblicher Weise auf Substrate aufgetragen zu werden.

Mit lösungsmittelfreien Überzugsmassen, welche im wesentlichen aus einem Alkoxyethylmelamin als Vernetzungsmittel und einem Polyol, vorzugsweise einem Alkylenglykol, Polyetherpolyol oder Polyesterpolyol,

bestehen, beschäftigt sich die GB-PS 13 08 697; diese Überzugsmassen weisen jedoch vielfach eine ungenügende Haftung auf Polycarbonatplatten, eine mäßige Wasserbeständigkeit und geringe Kratzfestigkeit auf.

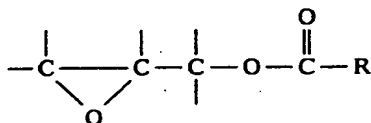
Die US-PS 40 22 726 beschäftigt sich dagegen mit filmbildenden Harzen, welche ein reaktionsfähiges Mittel, oft auch Reaktivverdünner genannt, enthalten.

Das reaktionsfähige Mittel soll in der Lage sein, die Überzugsmasse zu verdünnen und mit dem filmbildenden Harz zu reagieren, so daß es bei der Härtung ein Bestandteil des Films wird. Es ist jedoch unerwünscht, daß viele der zur Verfügung stehenden »reaktionsfähigen Mittel« aus dem dünnen Film vor ihrer Umsetzung verdampfen, so daß sie ihre Aufgabe nicht erfüllen können.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Überzugsmasse aufzuzeigen, die als wesentlichen Bestandteil ein verbessertes reaktionsfähiges Mittel enthält.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine im flüssigen Zustand auf ein Substrat auftragbare, harzartige Überzugsmasse, enthaltend im Trägerharzanteil auf Feststoffbasis 35 bis 55 Gew.-% eines Vernetzungsmittels und 15 bis 50 Gew.-% eines härtbaren Polyolharzes, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerharzanteil auf Feststoffbasis ferner 15 bis 50 Gew.-% eines reaktionsfähigen Mittels enthält, das erhalten wurde durch Umsetzung von (I) 0,25 bis 4 Mol Glycidylester und (II) einem Mol eines funktionellen Materials mit einem Molekulargewicht von weniger als 1000, einem Hydroxyläquivalentgewicht von 30 bis 1000 und/oder einem Carboxyläquivalentgewicht von 50 bis 1000, wobei die gesamte Hydroxyl- und Carboxylfunktionalität des funktionellen Materials mindestens 2 beträgt und das reaktionsfähige Mittel eine Säurezahl von kleiner als 50 besitzt, einen Anteil an nicht flüchtigen Bestandteilen von größer als 85 Gew.-% hat und eine Gardner-Holdt-Viskosität von weniger als Z-10 besitzt.

Die reaktionsfähigen Mittel nach der Erfindung leiten sich aus der Umsetzung eines Glycidylesters mit einem hydroxyl- und/oder carboxylhaltigen funktionellen Material ab. Glycidylester entsprechend der Formel



in der R ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen ist. Bevorzugt enthalten die Glycidylester 4 bis 12 Kohlenstoffatome in dem Rest R. Der Kohlenwasserstoffrest kann durch verschiedene Molekülanteile substituiert sein, vorausgesetzt, daß das substituierte Produkt die später angegebenen Merkmale hinsichtlich des Gehalts an nicht flüchtigen Bestandteilen und der Viskosität hat. Beispiele für besonders geeignete Glycidylester sind Glycidylacetat, Glycidylpropionat, Glycidylmethylmalcat, Glycidylstearat, Glycidylbenzoat, Glycidyleoleat und Glycidylester einer gesättigten synthetischen tertiären Monocarbonsäure mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen.

Das mit dem Glycidylester umgesetzte funktionelle Material hat ein Molekulargewicht von weniger als 1000, ein Hydroxyläquivalentgewicht von 30 bis 1000 und/oder ein Carboxyläquivalentgewicht von 50 bis 1000, wobei die gesamte Hydroxyl- und Carboxylfunktionalität des funktionellen Materials mindestens 2 beträgt. Geeignete funktionelle Materialien sind beispiels-

weise solche mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, mindestens zwei Carboxylgruppen oder mindestens einer Hydroxyl- und einer Carboxylgruppe. Bevorzugte funktionelle Materialien enthalten 0 bis 10 Hydroxylgruppen und 0 bis 10 Carboxylgruppen und eine gesamte Hydroxyl- und Carboxylfunktionalität von mindestens 2,0 und haben ein Molekulargewicht von 60 bis 500. Besonders bevorzugte funktionelle Materialien enthalten 0 bis 3 Hydroxylgruppen und 0 bis 3 Carboxylgruppen und eine gesamte Hydroxyl- und Carboxylfunktionalität von mindestens 2,0 und haben ein Molekulargewicht von 100 bis 300. Klassen oder Gruppen der funktionellen Materialien schließen ein mehrwertige Verbindungen mit 2 bis 4 Hydroxylgruppen, Dicarbonsäuren oder ihre Anhydride und Verbindungen mit mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer Carboxylgruppe. Beispiele von besonders geeigneten Materialien sind Neopentylglycol, Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethyl-hydroxypropyl-2,2-dimethyl-3-hydroxypropionsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Adipinsäure, Hexahydrophthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Terephthalsäure, Anhydride dieser Säuren soweit sie existieren und Mischungen davon. Besonders bevorzugt sind Dimethylolpropionsäure und Hexahydrophthalsäureanhydrid.

Man erhält die reaktionsfähigen Mittel aus den genannten Ausgangsstoffen, indem man ein Mol des funktionellen Materials mit 0,25 bis 4 Mol des Glycidylesters umsetzt. Bevorzugt werden 1 bis 3 Mol Glycidylester mit einem Mol funktionellem Material umgesetzt. Die Ausgangsstoffe werden im allgemeinen zu einer Reaktionsmischung zugegeben und werden dort bei einer Temperatur zwischen etwa 100 und 200°C reagiert. Um die Umsetzung zu erleichtern, kann ein organisches Lösungsmittel anwesend sein, doch ist dies nicht erforderlich. Beispiele von geeigneten Lösungsmitteln sind Methylamylketon und die Äthylenglykolmono- und dialkyläther. Zur Beschleunigung der Umsetzung kann ein Katalysator, wie Butylzinnsäure oder Dinäthylcocosamin zugesetzt werden.

Die reaktionsfähigen Mittel haben eine Säurezahl von weniger als 50. Bevorzugte Verdünnungsmittel zeichnen sich dadurch aus, daß sie einen Gehalt an nicht flüchtigen Bestandteilen von größer als 85%, insbesondere größer als 90%, und eine Gardner-Holdt-Viskosität von weniger als Z-10, insbesondere weniger als Z-8 haben. Der Gehalt an nicht flüchtigen Bestandteilen ist ein Maß für die Fähigkeit des reaktionsfähigen Mittels bei der Härtung in das Reaktionsprodukt eingebunden zu werden, bevor es verflüchtigt wird. Man bestimmt den Anteil oder Gehalt an nicht flüchtigen Bestandteilen, indem man 0,5 g des reaktionsfähigen Mittels in eine Waagschale aus Aluminium einwiegt und diese eingewogene Menge des Mittels dann zwei Stunden auf eine Temperatur von 105°C erwärmt. Der Gehalt an nicht flüchtigen Bestandteilen ist dann der Prozentsatz des zurückbleibenden Mittels.

Diese physikalischen Eigenschaften des reaktionsfähigen Mittels sind erwünscht, um eine erfindungsgemäße Überzugsmasse mit besonders guten Eigenschaften zu erhalten. Ein hoher Gehalt an nicht flüchtigen Bestandteilen des reaktionsfähigen Mittels ist erwünscht, damit dieses mit der härtbaren Komponente des Filmbildners reagiert, bevor es sich in die Atmosphäre verflüchtigt. Darüber hinaus haben die bevorzugten reaktionsfähigen Mittel eine Gardner-Holdt-Viskosität von weniger als Z-10, so daß eine Überzugsmasse mit einer niedrigen Viskosität aber keinem niedrigen Feststoffge-

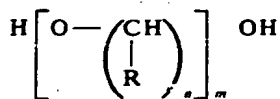


tät benutzt werden. Beispiele von solchen höheren Polyolen sind Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Pentaerythrit und höher-molekulare Polyole, wie man sie durch Umsetzung von Äthylenoxid und Trimethylolpropan und verschiedenen hydrolysierten Epoxidharzen erhält.

Geeignete Carbonsäuren für die Herstellung der Polyesterpolyole sind beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, »Chlorendic«-Säure, Tetrachlorphthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Malonsäure, Korksäure, 2-Methylbernsteinsäure, 3,3-Diäthylglutarsäure, 2,2-Dimethylbernsteinsäure und Trimellitsäure. Anhydride dieser Säuren sind ebenfalls brauchbar soweit sie existieren. Die Anhydride werden infolgedessen durch den Ausdruck »Säure« mitumfaßt. Es können auch Monocarbonsäuren, wie Benzoesäure und Hexancarbonsäure verwendet werden, vorausgesetzt, daß die mittlere Funktionalität des Polyols höher als 2 ist. Gesättigte Säuren sind bevorzugt, wobei diejenigen aromatischen Säuren eingeschlossen sind, die nur in dem aromatischen Kern Doppelbindungen enthalten.

Man kann auch Polyesterpolyole verwenden, die eine oder zwei Alkylenoxidgruppen pro Hydroxylgruppe und bevorzugt nicht mehr als drei Alkylenoxidgruppen pro Estergruppe enthalten. Solche Harze haben bevorzugt ein Molekulargewicht von 1000 oder weniger. Das Alkylenoxid enthaltende Polyesterpolyol kann man herstellen, indem man für die Polyolkomponente zur Herstellung des Polyesterpolyols vollständig oder teilweise ein Polyol verwendet, das ein Alkylenoxid enthält. Geeignete Alkylenoxid enthaltende Polyole sind Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Dipropylenglykol, Tetraäthylenglykol, 2,2-Bis(hydroxyäthoxyphenyl)propan und 2,2-Bis(beta-hydroxypropoxyphenyl)propan. Diese Polyesterpolyole können durch Oxalkylierung von irgendeinem der vorhin genannten Polyesterpolyole hergestellt werden.

Polyesterpolyole können auch durch die Umsetzung eines Laktons mit einem Polyol erhalten werden. Bevorzugte Laktone sind epsilon-Kaprolaktone. Als Polyole können die genannten Polyole, insbesondere Diole und Triole, verwendet werden. Beispiele von Polyätherpolyolen, wie Polyalkylenätherpolyole, entsprechen der folgenden Formel



in der der Substituent R Wasserstoff oder ein niedriger Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, einschließlich gemischter Substituenten, ist,  $n$  2 bis 6 und  $m$  2 bis 20 ist. Zu dieser Gruppe gehören Poly(Oxytetramethylen)glykole, Poly(Oxyäthylenglykole), Poly(Oxy-1,2-propylen)glykole und die Reaktionsprodukte von Äthylenglykol mit einer Mischung von 1,2-Propylenoxid und Äthylenoxid.

Auch Polyätherpolyole sind brauchbar, die man durch Oxalkylierung von verschiedenen Polyolen, zum Beispiel Glykolen wie Äthylenglykol, 1,6-Hexandiol und Bisphenol A oder anderen höheren Polyolen, wie Trimethylolpropan und Pentaerythrit erhält. Polyole von höherer Funktionalität, die zum Beispiel nach ihrer Oxalkylierung verwendet werden können, sind Sorbit und Saccharose. Ein häufig verwendetes Oxalkylierungs-

verfahren besteht in der Umsetzung eines Polyols mit einem Alkylenoxid in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators. Als Alkylenoxid wird bevorzugt Äthylenoxid oder Propylenoxid verwendet.

Die als Polyole ebenfalls in Betracht kommenden Polyamidpolyole erhält man durch bekannte Arbeitsweisen. Im allgemeinen lassen sich diese Harze aus den bereits genannten mehrbasischen Säuren oder Laktonen und Diolen, Triolen und höheren Alkoholen und kleinen Mengen an Diaminen oder Aminoalkoholen herstellen. Geeignete Diamine und Aminoalkohole sind beispielsweise Hexamethylendiamin, Äthylendiamin, Monoäthanolamin, Phenylendiamin, Toluoldiamin und Diäthanolamin. Für Überzugsmassen, die einen niedrigen Gehalt an organischen Lösungsmitteln enthalten, sollte das Molekulargewicht des Polyamidpolyols im allgemeinen niedriger als 800 sein.

Außer den bereits genannten polymeren Polyolen können auch Polyurethanpolyole verwendet werden. Man kann diese Polyole herstellen, indem man eines der bereits genannten Polyole mit einer geringeren Menge eines Polyisocyanats (OH/NCO Äquivalentverhältnis größer als 1 : 1, bevorzugt größer als 2 : 1) umsetzt, so daß man ein Produkt erhält, das freie Hydroxylgruppen enthält. Man kann Mischungen von hochmolekularen und niedermolekularen Polyolen verwenden. Zu den niedermolekularen Polyolen gehören Diole oder Triole, wie aliphatische Polyole einschließlich von Alkylenpolyolen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele solcher Polyole sind Äthylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und zykloliphatische Polyole, wie 1,2-Zyklohexandiol und Zykloheximethanol. Beispiele von geeigneten Triolen sind Trimethylolpropan und Trimethyloläthan. Geeignete hochmolekulare Polyole sind bereits genannt worden. Es sind auch Polyole brauchbar, die Ätherbindungen enthalten, wie Diäthylenglykol und Triäthylenglykol. Ferner kann man auch säurehaltige Polyole, wie Dimethylolpropionsäure und Aminoalkylalkohole, wie Äthanolamin und Diäthanolamin verwenden.

Für die Herstellung der Polyurethanpolyole kann ein aliphatisches oder aromatisches Isocyanat oder eine Mischung davon verwendet werden. Aliphatische Isocyanate werden bevorzugt, wenn eine längere Haltbarkeit im Freien erwünscht ist. Diisocyanate sind bevorzugt, obwohl auch höhere Polyisocyanate und Monoisocyanate an ihrer Stelle oder in Kombination mit Diisocyanaten verwendet werden können. Beispiele von geeigneten höheren Polyisocyanaten sind 1,2,4-Benzoltriisocyanat und Polymethylenpolyphenylisocyanat. Beispiele von geeigneten Monoisocyanaten sind Butylisocyanat, Zyklohexylisocyanat, Phenylisocyanat und Tolylisocyanat. Beispiele von geeigneten aromatischen Diisocyanaten sind 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat und Toluoldiisocyanat. Beispiele von geeigneten aliphatischen Diisocyanaten sind geradkettige aliphatische Diisocyanate, wie 1,4-Tetramethylenendiisocyanat und 1,6-Hexamethylenendiisocyanat. Es können auch zykloliphatische Diisocyanate verwendet werden. Beispiele dafür sind 1,4-Zyklohexyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, alpha, alpha'-Xyloldiisocyanat und 4,4'-Methylen-bis(zyklohexylisocyanat).

Die als Polyole ebenfalls geeigneten Polyharnstoffpolyole erhält man im allgemeinen, indem man eines der bereits genannten Polyisocyanate entweder mit einem Aminoalkohol, wie Monoäthanolamin oder einem Aminoalkohol und einem Diol umsetzt. Für Überzugsmassen mit einem hohen Feststoffgehalt sollte das Moleku-

largewicht der Polyharnstoffpolyole niedriger als 800 sein, wenn keine Alkylenoxidgruppen vorhanden sind und bevorzugt niedriger als 1000, wenn ein oder zwei Alkylenoxidgruppen pro Hydroxylgruppe vorhanden sind.

Polyole mit zyklischen Stickstoffverbindungen schließen solche Verbindungen ein, wie Tris(hydroxyäthyl)isocyanurat (THEIC), N,N'-Bis(hydroxyäthyl)dimethylhydantoin (BHDH), 1,4-Bis[4,4-bis(hydroxymethyl)-1,3-oxazol-2-en-2-yl]-butan, hydroxyalkylierte THEIC, hydroxyalkyliertes BHDH, Bis(hydroxyäthyl)äthylenharnstoff und 4,4-Bis(Hydroxymethyl)-1,3-oxazolidin-2-on.

Bei der Erfindung kommen auch polyolhaltige Acrylharze als filmbildende Komponente in Betracht.

Bei einer Ausführungsform dieser Variante der Erfindung werden wärmehärtbare Acrylharze verwendet, die sich von Hydroxyalkylestern von äthylenisch ungesättigten Carbonsäuren und mindestens einem damit mischpolymerisierbaren äthylenisch ungesättigten Monomeren ableiten. Derartige Acrylharze sind in den US-PS 26 81 897 und 30 84 184 beschrieben. Bevorzugte Mischpolymere dieser Klasse sind diejenigen, bei denen die Hydroxyalkylester im Alkylrest bis 18 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugt sind die Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure von Äthylenglykol und 1,2-Propylenglykol, das heißt Hydroxyäthylacrylat und -methacrylat und Hydroxypropylacrylat und -methacrylat. Es können jedoch auch andere ähnliche Ester von anderen ungesättigten Säuren verwendet werden, wie von Äthacrylsäure, Crotonsäure und ähnlichen Säuren mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, so wie Estern von anderen Hydroxyalkylestern wie Hydroxybutylester und Hydroxylaurylester.

Zusätzlich zu den Estern von ungesättigten Monocarbonsäuren können die Mono- oder Diester von ungesättigten Dicarbonsäuren benutzt werden, wie die Ester von Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, wobei in diesen Säuren mindestens eine Gruppe mit einem Hydroxyalkylrest verestert ist. Solche Ester sind beispielsweise Bis(hydroxyalkyl)ester und verschiedene Alkylenglykolester von solchen Säuren und gemischte Alkylhydroxyalkylester, wie Butylhydroxyäthylmaleat und Benzylhydroxypropylmaleat. Die entsprechenden Monoester, wie Mono(hydroxyäthyl)-, Mono(hydroxypropyl)- und ähnliche Alkylenglykolmonoester von Maleinsäure und ähnlichen Säuren können ebenfalls benutzt werden.

Das mit dem Hydroxyalkylester nicht polymerisierte Monomere kann ein beliebiges äthylenisches mischpolymerisierbares Monomeres sein, wobei die Polymerisation über die äthylenischen Doppelbindungen erfolgt. Beispiele solcher Monomeren sind monoolefinische und in geringen Mengen polyolefinische Kohlenwasserstoffe, halogenierte monoolefinische und diolefinische Kohlenwasserstoffe, ungesättigte Ester von organischen und anorganischen Säuren, Ester oder Amide von ungesättigten Säuren, ungesättigte Nitrile und ungesättigte Säuren. Spezifische Beispiele sind Styrol, Butadien-1,3, 2-Chlorbutadien-1,3; Acrylnitril, alpha-Methylstyrol, alpha-Chlorstyrol, 2-Chlorbutan, 1,1-Dichloräthylen, Vinylbutyrat, Vinylacetat, Vinylchlorid, Allylchlorid, Dimethylmaleat, Divinylbenzol, Diallylitaconat und Triallylisocyanurat. Die bevorzugten Monomeren sind Acrylate und Methacrylate, wie Äthylacrylat, Propylacrylat, Äthylhexylacrylat, Acrylamid, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Methacrylsäure und Acrylsäure.

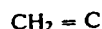
Eine andere geeignete Gruppe von wärmehärtbaren

Acrylharzen leiten sich von carboxylhaltigen Polymeren ab. Diese carboxylhaltigen Polymeren bestehen im allgemeinen aus Acrylharzen oder modifizierten Acrylharzen, die 3 bis 40 Gew.-% einer äthylenisch ungesättigten Säure enthalten.

Beispiele von Acrylmonomeren, die zur Herstellung dieser Harze verwendet werden können, sind Äthylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat und ähnliche Acrylate, ferner Methacrylate, wie Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat und Hexylmethacrylat so wie Acrylnitrile, Maleatester, wie Dibutylmaleat und Fumarate, wie Äthylfumarat.

Als äthylenisch ungesättigte Säuren können für die Herstellung dieser Harze bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und Itaconsäure verwendet werden.

Ein weiterer Typ von polyolhaltigen Acrylharzen wird von Mischpolymeren von ungesättigten Carbonsäureamiden mit mindestens einem Monomeren mit der Gruppe



gebildet, wobei bei diesen Mischpolymeren Amido-Wasserstoffatome durch die Gruppe  $-\text{RCHOR}_1$  ersetzt sind. In der vorhin genannten Formel bedeutet R Wasserstoff oder einen gesättigten niedrigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest und  $\text{R}_1$  ist Wasserstoff oder ein niedriger Alkylrest. Im allgemeinen kann man diese Mischpolymeren mit Hilfe von zwei bekannten Arbeitsweisen herstellen. Bei dem ersten Verfahren wird als ungesättigtes Carbonsäureamid ein Amid mit einer N-Alkoxymethylgruppe verwendet, das heißt eine Verbindung, die die  $-\text{NHRCHOR}_1$ -Gruppe bereits im Molekül enthält. Ein Beispiel eines solchen Amids ist N-Alkoxymethylacrylamid. Dieses Amid wird dann mit mindestens einem anderen Monomeren mit einer  $\text{CH}_2 = \text{C} <$ -Gruppe mischpolymerisiert. Bei dem zweiten Verfahren wird ein ungesättigtes Carbonsäureamid, zum Beispiel Acrylamid, mit mindestens einem anderen Monomeren mit der Gruppe  $\text{CH}_2 = \text{C} <$  polymerisiert und dann nachträglich mit einem Aldehyd zu dem vernetzenden Mischpolymeren umgesetzt.

Beispiele von geeigneten Mischpolymeren dieser Art und von Verfahren zu ihrer Herstellung sind in den US-PS 28 70 117, 29 78 434, 30 35 965 und 30 79 434 beschrieben. Diese Mischpolymeren enthalten Hydroxylgruppen.

Beispiele von Monomeren, die mit den ungesättigten Carbonsäureamiden mischpolymerisiert werden können, sind Acrylate, wie Methylacrylat, Äthylacrylat, Isobutylacrylat und Hexylacrylat; Styrol, Vinyltoluol, Maleatester, wie Dibutylmaleat; saure Monomere, wie Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäureanhydrid; Vinyläther: Vinylketone; Vinylpyridine, Allylacetate: Glycidylacrylate: Methacrylamid; Dimethylbenzylmethacrylat; hydroxysubstituierte Acrylmonomere, wie Hydroxyäthylacrylat und Additionsprodukte aus epsilon-Kaprolakton und Hydroxyacrylaten. Zu den bevorzugten Monomeren gehören Äthylacrylat, Butylacrylat, Methylacrylat, Styrol, Vinyltoluol, Acrylnitril, Acrylsäure, Monomethylstyrol und Hydroxyäthylacrylat.

Es wurde festgestellt, daß bevorzugte ungesättigte Mischpolymere von Carbonsäureamiden erhalten werden, wenn mindestens zwei monomere Verbindungen mit dem N-Alkoxymethylacrylamid beziehungsweise dem Amidmonomeren mischpolymerisiert werden. In dieser Weise kann man das Mischpolymere auf die ge-

wünschte Härte oder Flexibilität einstellen. Ein ternäres Mischpolymeres wird zum Beispiel aus Acrylamid, Hydroxyäthylacrylat und Methylmethacrylat hergestellt. Dieses Mischpolymere wird dann mit Aldehyd umgesetzt, um es wärmehärtbar zu machen.

Es ist bekannt, daß geringe Mengen von Methylmethacrylat die Härte eines Mischpolymeren erhöhen, wenn dieses Mischpolymere mindestens auf einem Monomeren beruht, das weiche Homopolymere bildet. Es ist ferner bekannt, daß eine kleine Menge eines sauren Monomeren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Krotensäure, Maleinsäure oder Fumarsäure, als innerer Katalysator wirksam ist, indem es die rasche Härtung der Überzugsmasse fördert. Von diesen Kenntnissen kann bei der Erfindung Gebrauch gemacht werden. Anstelle von Acrylamid können andere polymerisierbare Amide verwendet werden, wie Methacrylamid oder Itaconsäurediamid.

Die zur Herstellung dieser polyolhaltigen Acrylharze verwendbaren N-Alkoxymethylacrylamide sind bekannt und schließen solche Stoffe ein, wie N-Alkoxymethylmethacrylamide, N-Alkoxymethylacrylamide, Alkoxymethoxydiacetonylacrylamide, O-(Acryloxyäthyl)-N-(alkoxymethyl)carbamate und N-Methyl-N-alkoxymethylacrylamide. Spezifische Beispiele sind N-Butoxymethylacrylamid, N-Isobutoxymethylacrylamid, N-(Methoxyäthoxymethyl)acrylamid, Methoxymethylacetonylacrylamid, O-(Methacryloxyäthyl)-N-methoxymethylcarbamate und Hydroxymethylacrylamid.

Die vorstehend beschriebenen härtbaren Harze sind im allgemeinen löslich in Lösungsmitteln. Um sie in Wasser löslich oder dispergierbar zu machen, ist es erforderlich, Salzgruppen in die Harze einzuführen. Diese Arbeitsweise ist in der Technik gut bekannt.

Der Trägerharzanteil der Überzugsmasse gemäß der Erfindung besteht im wesentlichen aus dem reaktionsfähigen Mittel, dem Vernetzungsmittel und dem Polyolharz und entspricht etwa 5 bis etwa 100% der Zusammensetzung. Die Zusammensetzung kann außerdem übliche Zusätze, wie oberflächenaktive Mittel, Pigmente, Harnstoffe und Antioxidantien enthalten. Außerdem können organische Lösungsmittel gegenwärtig sein. Ein weiteres Merkmal der bevorzugten Überzugsmassen gemäß der Erfindung besteht darin, daß sie versprüht werden können, wenn sie weniger als 50 Gew.-% an flüchtigen organischen Lösungsmitteln, Wasser oder eine Mischung davon enthalten. Es ist deshalb bevorzugt, daß die Zusammensetzungen weniger als 50 Gew.-%, bevorzugt weniger als 20 Gew.-%, flüchtiges organisches Lösungsmittel und/oder Wasser enthalten.

Überzugsmassen gemäß der Erfindung haben bei richtiger Formulierung eine gute Lagerbeständigkeit. Wenn sie ein Vernetzungsmittel enthalten, das bei Raumtemperatur mit den anderen Komponenten reagiert, sollten die Überzugsmassen bald nach ihrer Herstellung verwendet werden. Alternativ kann man die Überzugsmassen auch in zwei getrennten Packungen aufbewahren, wobei die eine Packung aus dem reaktionsfähigen Mittel und dem organischen Polyol und die zweite Packung aus dem Vernetzungsmittel besteht. Die Überzugsmassen können in üblicher Weise auf die Substrate aufgebracht werden, wie durch Sprühen, Tauchen und Aufließen lassen. Sie sind besonders zum Überziehen von Holz, Metall, Wandmaterialien und keramischen Materialien geeignet.

Die beanspruchten Überzugsmassen zeichnen sich gegenüber bekannten Überzugsmassen durch das Vorhandensein eines verbesserten reaktiven Mittels aus,

das bei der Härtung Bestandteil des Überzugs wird, statt sich in die Atmosphäre zu verflüchtigen und somit in der Lage ist, die Eigenschaften wie Haftfestigkeit, Wasserbeständigkeit und Kratzfestigkeit wesentlich zu verbessern.

Es wird nun die Herstellung einiger reaktionsfähiger Verdünnungsmaterialien geschildert. Anschließend wird die Erfindung in den Beispielen noch näher erläutert. Die Mengenangaben sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

#### Herstellung von reaktionsfähigen Mitteln

##### Reaktionsfähiges Mittel I

In ein Reaktionsgefäß, das mit Heizeinrichtungen, Rührereinrichtungen und einer Einrichtung zum Einleiten von Stickstoff ausgerüstet ist, werden 2103 Teile eines Glycidylesters von »Versatic 911«-säure (Handelsprodukt »Cardura E« von Shell Chem. Co.), 897 Teile Neopentylglykol und 6 Teile Butylzinnsäure gegeben. Das Molverhältnis des Glycidyläthers zum Neopentylglykol ist 1 : 1. Die Mischung wird auf 130°C erwärmt und die Temperatur erhöht sich dann durch die exotherme Reaktion auf 170 bis 175°C. Nachdem eine konstante Viskosität erreicht worden ist (etwa nach 5 Stunden), wird eine Probe genommen, wobei festgestellt wird, daß die Reaktionsmischung keine Epoxygruppen hat, eine Säurezahl von 2,2 besitzt, einen Anteil an nicht flüchtigen Bestandteilen von 91%, eine Gardner-Holdt-Viskosität von X + und eine Hydroxylzahl von 233.

##### Reaktionsfähiges Mittel II

Ein wie bei der Herstellung des reaktionsfähigen Mittels I ausgerüstetes Reaktionsgefäß wird mit 1937 Teilen des gleichen Glycidylesters, 1063 Teilen Dimethylolpropionsäure und 9 Teilen Dimethylkokosamin beschickt. Das Molverhältnis des Glycidyläthers zur Dimethylolpropionsäure beträgt 1 : 1. Die Mischung wird auf 120°C erwärmt und erhitzt sich dann auf 140 bis 153°C. Bei dieser Temperatur wird die Mischung für etwa 11 Stunden und danach für 2 Stunden bei 180°C gehalten. Das erhaltene Produkt enthält keine Epoxygruppen, hat eine Säurezahl von 6,1, einen Gehalt an nicht flüchtigen Bestandteilen von 99%, eine Gardner-Holdt-Viskosität von Z-6 + und eine Hydroxylzahl von 428.

##### Reaktionsfähiges Mittel III

Ein Reaktionsgefäß der bereits beschriebenen Art wird mit 1952 Teilen des gleichen Glycidylesters wie für das reaktionsfähige Mittel I, 616 Teilen Hexahydrophthalsäureanhydrid, 72 Teilen entionisiertem Wasser, 4 Teilen Triäthanolamin und 2 Teilen Butylzinnsäure beschickt. Das Molverhältnis des Glycidylesters zu Hexahydrophthalsäure beträgt 2 : 1. Die Mischung wird auf 88°C erwärmt und erhitzt sich dann auf 93°C. Diese Temperatur wird für etwa 2 Stunden aufrechterhalten und wird dann auf 110°C erhöht. Nach 8 Stunden hat das Reaktionsprodukt keine Epoxygruppen, eine Hydroxylzahl von 171, einen Gehalt an nicht flüchtigen Bestandteilen von 98,6% und eine Gardner-Holdt-Viskosität von Z-6 +.

##### Reaktionsfähiges Mittel IV

Ein Reaktionsgefäß wird mit 1332 Teilen des gleichen Glycidylesters wie beim reaktionsfähigen Mittel I, 1668

Teilen 12-Hydroxystearinsäure, 6 Teilen Dimethylkoko-  
samin beschickt. Das Molverhältnis des Glycidylesters  
zu 12-Hydroxystearinsäure ist 1 : 1. Der Inhalt des Re-  
aktionsgefäßes wird auf 115°C erwärmt und erhitzt sich  
dann auf 138°C. Sobald die Säurezahl der Mischung  
niedriger als 3 ist (nach etwa 5 Stunden), wird die Hei-  
zung abgestellt. Das erhaltene Produkt hat eine Säure-  
zahl von 1,8, enthält keine Epoxygruppen, hat einen Ge-  
halt an nicht flüchtigen Bestandteilen von 97,4%, eine  
Gardner-Holdt-Viskosität von V und eine Hydroxylzahl  
von 197.

#### Reaktionsfähiges Mittel V

Ein Reaktionsgefäß wird mit 2322 Teilen des gleichen  
Glycidylesters wie bei der Herstellung des reaktionsfä-  
higen Mittels I, 678 Teilen Adipinsäure und 9 Teilen  
Dimethylkocosamin beschickt. Das Molverhältnis von  
Glycidylester zur Carbonsäure liegt bei 2 : 1. Die Aus-  
gangsstoffe werden auf 105°C erwärmt und erhitzen  
sich dann von selbst noch weiter durch die exotherme  
Reaktion. Es wird eine Temperatur von 105 bis 150°C  
für etwa 5 Stunden aufrechterhalten, bis durch Analyse  
keine Epoxygruppen mehr feststellbar sind. Das erhalte-  
ne Produkt hat eine Säurezahl von 5,8, einen Gehalt an  
nicht flüchtigen Anteilen von 95,4%, eine Gardner-  
Holdt-Viskosität von Z+ und eine Hydroxylzahl von  
190.

#### Reaktionsfähiges Mittel VI

1089 Teile des zur Herstellung des reaktionsfähigen  
Mittels I verwendeten Glycidylesters, 911 Teile 2,2-  
Dimethyl-3-hydroxypropyl-2,2-dimethyl-3-hydroxypro-  
pionat (Handelsprodukt »Ester Diol 204« von Union  
Carbide Corp.) und 4 Teile Butylzinnsäure werden in ein  
Reaktionsgefäß wie bei Verdünnungsmittel I gegeben.  
Das Molverhältnis des Glycidylesters zu Diol beträgt  
1 : 1. Die Ausgangsstoffe werden erwärmt und dann bei  
einer Temperatur von 126 bis 177°C gehalten. Nach  
8 Stunden enthält das Reaktionsprodukt keine Epoxy-  
gruppen, hat eine Säurezahl von 0,4, einen Gehalt an  
nicht flüchtigen Bestandteilen von 90,4%, eine Gardner-

Holdt-Viskosität von Y+ und eine Hydroxylzahl von  
275.

#### Beispiel

Es wird eine Überzugsmasse aus folgenden Bestand-  
teilen formuliert:

Aminoplastharz <sup>1)</sup>	22,8%
reaktionsfähiges Mittel VI	14,3%
Pigmentpaste <sup>2)</sup>	4,9%
Acrylharzlösung <sup>3)</sup>	19,5%
p-Toluolsulfonsäure	
(40gew.-%ige Lösung in Isopropanol)	0,3%
saures Phenylphosphat	
(75gew.-%ige Lösung in Isopropanol)	0,2%
Benzotriazol <sup>4)</sup>	1,1%
Mikrogeldispersion <sup>5)</sup>	12,8%
Butylacetat	18,1%
Äthylalkohol	6,0%

<sup>1)</sup> Handelsprodukt »Cymel 303« von  
American Cyanamid Co.

<sup>2)</sup> Enthält 46,2% Aluminiumpigmentpaste, 45,7% Acrylharz  
aus Hydroxyäthylacrylat, Methacrylsäure, Styrol, Butyl-  
acrylat und Isobutylacrylat, 10 : 4 : 20 : 15 : 51 (65%ige  
Lösung in Lösungsmittel) und 8,1% Lösungsmittel.

<sup>3)</sup> Gleiches Acrylharz wie bei der Pigmentpaste<sup>2)</sup>.

<sup>4)</sup> Handelsprodukt »Tinuvin 328« von Ciba-Geigy Chem.  
Corp.

<sup>5)</sup> Entsprechend Beispiel II von US-PS 41 47 688.

Die Zusammensetzung hat einen Feststoffgehalt von  
60 Gew.-% und eine Viskosität von 17,9 Sekunden in  
einem Nr. 4 Ford-Becher bei 24°C.

Die Überzugsmasse wird auf ein Metallblech aufge-  
sprüht und wird dann bei 130°C für 20 Minuten gehär-  
tet. Man erhält einen Film von einer Dicke von  
0,0508 mm. Dieser Film hat eine gute Dauerhaftigkeit  
und ein gutes Aussehen. Die gute Dauerhaftigkeit be-  
ruht auf der Beständigkeit des Überzuges gegenüber  
Säure, gegenüber Lösungsmittel und gegenüber der  
Einwirkung der Witterung.